

⑯ 特 許 公 報 (B 2)

昭 63 - 40852

⑮ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑰ 公告 昭和63年(1988)8月12日

C 22 C 1/00
// C 22 C 1/02Z - 7518-4K
B - 7518-4K

発明の数 2 (全9頁)

⑱ 発明の名称 半固体半液体状態の形成に適した金属組成物の製造方法

⑲ 特 願 昭58-52837

⑳ 公 開 昭58-213840

㉑ 出 願 昭58(1983)3月30日

㉒ 昭58(1983)12月12日

優先権主張 ㉓ 1982年3月30日 ㉔ 米国(U S) ㉕ 363622

㉖ 発 明 者 ケネス・ピーター・ヤング アメリカ合衆国ミズリー州ボールウィン・ヒルブルック・ドライブ478

㉗ 発 明 者 カートイス・ポール・キヨンカ アメリカ合衆国ミズリー州メリーランド・ハイツ・ラニングリッジ・コート2034ビー

㉘ 発 明 者 ジェームス・アラン・コートイス アメリカ合衆国ミズリー州フローリサント・フローリサント3126

㉙ 出 願 人 アルマックス・インコーポレイテッド アメリカ合衆国カリフォルニア州サン・マテオ, サウス・エル・カミノ・ロード400

㉚ 代 理 人 弁理士 鈴江 武彦 外2名

審 査 官 香 本 薫

1

2

㉛ 特許請求の範囲

1 方向性粒状構造の固体金属組成物を製造する工程と、

この方向性列理構造組成物を固相線より高くかつ、液相線より低い温度に加熱して容積分率の0.05以上が液体の半固体半液体混合物を形成する工程であつて、その際、該組成物にこの加熱工程に先立ち、ある歪み量が導入され、これにより加熱時に均一な離散球状粒子が該球状粒子より低い融点のマトリックス内に形成され、

この加熱組成物を固化させ、上記マトリックス中に均一な離散球状粒子を含む均一微粒構造の固化組成物を形成させる工程と、
を具備してなる半固体半液体状態の形成に適した金属組成物の製造方法。

2 方向性列理構造の形成を熱間加工でおこなう特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

3 熱間加工を該組成物の押出しによつておこなう特許請求の範囲第2項記載の製造方法。

4 方向性列理構造物を製造したのち、上記歪みを導入するため、該組成物に歪みを導入するため冷間加工をおこなう特許請求の範囲第1項記載の

製造方法。

5 歪みを熱間加工の間に導入する特許請求の範囲第2項記載の製造方法。

6 冷間加工を据込みによつておこなう特許請求の範囲第4項記載の製造方法。

7 冷間加工をスエージ加工によつておこなう特許請求の範囲第4項記載の製造方法。

8 冷間加工を伸し加工によつておこなう特許請求の範囲第4項記載の製造方法。

9 冷間加工を圧延によつておこなう特許請求の範囲第4項記載の製造方法。

10 方向性列理構造物の製造前において該組成物が樹木状構造を有するものである特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

11 方向性粒状構造の固体金属組成物を製造する工程と、

この方向性列理構造組成物を固相線より高くかつ、液相線より低い温度に加熱して容積分率の0.05以上が液体の半固体半液体混合物を形成する工程であつて、その際、該組成物にこの加熱工程に先立ち、ある歪み量が導入され、これにより加熱時に均一な離散球状粒子が該球状粒子より低い

融点のマトリックス内に形成され、

上記半固体半液体の状態において、該組成物を成形する工程と、

この加熱組成物を固化させ、上記マトリックス中に均一な離散球状粒子を含む均一微粒構造の固化組成物を形成させる工程と、
を具備してなる半固体半液体状態の形成に適した金属組成物の製造方法。

12 加熱された該組成物が固化する前に該組成物を成形する特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

13 該組成物をプレス鍛造によつて成形する特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

14 該組成物が鋳物合金である特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

15 該組成物が鍛練用合金である特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

16 該組成物がアルミニウム合金である特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

17 該組成物が銅合金である特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

18 該方向性列理組成物を容積分率0.8以下の液体を含む半固体半液体混合物となるような温度に加熱する特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

19 該方向性列理組成物を容積分率0.10以上の液体を含むような温度に加熱する特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

20 該方向性列理組成物を容積分率0.15~0.5の液体を含むような温度に加熱する特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

21 方向性粒状構造の固体金属組成物の製造工程が固相線温度より低い高温で合金を熱間押出ししておこなわれ、加熱工程前の歪みの導入がこの押出し合金を熱間加工することによつておこなわれ、半固体半液体混合物の形成工程における該混合物の液体容積分率が0.05~0.8であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

22 方向性粒状構造の固体金属組成物の製造工程が固相線温度より低い高温で合金を熱間押出ししておこなわれ、加熱工程前の歪みの導入がこの押出し合金を冷間加工することによつておこなわれ、半固体半液体混合物の形成工程における該混

合物の液体容積分率が0.05~0.8であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

23 該合金を押出し比、10対1以上で熱間押出しする特許請求の範囲第2項記載の製造方法。

5 発明の詳細な説明

この発明は微粒金属組成物およびその製造方法に関する。

金属が部分的に固体で、かつ部分的に液体である状態で成形することが有利であることが知られている。米国特許No.3948650およびNo.3954455には金属が半固体である状態でその金属（又は合金）を激しく攪拌し、ついで成形する方法が開示されている。これは合金の樹木状の微細構造を低融点マトリックス中で個々の退化樹木状に変換させたのち、この半固体状のものを注型、鍛造等の成形工程に付するものである。

この半固体鍛造法を用いることはコスト的に有利である。しかし、これには一定の限界がある。この方法の第1の段階は所望の非樹木状構造のキャストバーをつくるものである。この場合、約1インチ以下の径のものを得ることは技術的に困難である。もし、それをおこなつたとしても生産効率が著るしく低いものとなる。さらに、このキャスト法は多くの場合、表皮微細構造が所望のものとならず、そのため機械的手段等により切削して後工程の便に供するにしなければならない。さらに直径が不均一なものとなると、径に合わせていちいち配置、成形準備およびランニング等からなるキャストサイクルを調整する必要が生ずるため面倒となり、かつ費用の高価を招く。したがって、融通性が低くなる。

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであつて、その目的とするところは半固体、半液体状態の形成に適した微粒金属組成物の融通性に富み経済的に有利な製造方法を提供することにある。

さらに本発明の目的は金属組成物の激しい攪拌をともしないことのない上記製造方法を提供することである。

さらに本発明の目的は従来不可能であつたような均一の微細構造の金属組成物を提供するものである。

これらの目的は以下の方法、すなわち方向性列理構造の固体金属組成物を製造する工程と、

この方向性列理構造組成物を固相線より高くか

つ、液相線より低い温度に加熱して容積分率が0.05以上が液体の半固体半液体混合物を形成する工程であつて、その際、該組成物にこの加熱工程に先立ち、ある歪み量が導入され、これにより加熱時に均一な離散球状粒子が該球状粒子より低い融点のマトリックス内に形成され、

この加熱組成物を固化させ、上記マトリックス中に均一な離散球状粒子を含む均一微粒構造の固化組成物を形成させる工程

とを具備してなる半固体半液体状態の形成に適した金属組成物の製造方法によつて達成される。

一般に、合金を熱処理又は成形時にその固相線温度以上に加熱することはたとえ少量と云えども極めて有害と考えられていた。その理由は粒界溶解が生じ金属の脆化を生じさせるからである。この粒界溶解は熱脆性又は焼き過ぎとも呼ばれ、合金の加工性を害し、強度および伸びの低下を招く。この溶解を回避するための方法を開示した文献もあるが、これらも溶液化の変形にすぎず、不均質物質をマトリックス相中に溶解させて取除くことがおこなわれる。たとえば米国特許No. 2249349ではアルミニウム合金を初期溶解まで加熱して加工性の改善を図ることがおこなわれている。米国特許No. 3988180；No. 4106956；No. 4019929では合金を固相線より若干高い温度に加熱し、樹木状相が小球状になるまでその温度で保持することがおこなわれる。これらの従来技術によれば溶解によつて生じた不均質性は有害であり、後の加工の前に除去しなければならない。本発明によれば不均質性が均一な離散粒子の均質混合物に変換されるような方式で微細構造に導入される。本発明で得られる製品は球状粒子が固化した液相中に包含されたものからなる均一微細構造を有する金属組成物である。アルミニウム合金の場合はこの球状粒子の直径は $30\mu m$ 以下となる。

本発明の方法は多くの利点を有する。出発ピレット材のキヤステングを単一の所望の直径でおこなうことができる。たとえば、ある部位では6インチとし、同じ他の第2の部位では所望のより小さい径に減少させることができる。しかも、これを通常の押出し機を用い、従来の技法でおこなうことができる。本発明の方法によれば押出し前に通常の操作として出発ピレット材の樹木状表皮を除去することができ、したがつて押出されたピレ

ットは表皮作用が示さないものとすることができる。さらに、最終製品の構造、すなわち、大きさ、形、分布において出発材のものよりも極めて微細なものとすることができる。

5 本発明において、方向性列理構造が、押出し、圧延、鍛造、スウェーjing、等の熱間加工により固相線温度より低い温度でつくられる。この熱間加工とは再結晶温度（一般に、 $0.7T_{\text{solidus}}$ ケルビン）と固相線温度（ T_{solidus} ）との間で金属又は合金を変形させる処理を云い、これによつて方向性列理構造が得られる。この方向性列理構造の形成は押出しでおこなうことがより好ましい。押出し比は通常10/1より大きくし、又、経済的に実施可能である限り、できるだけ大きくしてよい。一般に有効な押出し比は19/1～60/1の範囲である。

この熱間加工と同時又はその一部として、あるいは熱間加工ののちで、かつ、固相線温度以上に加熱する前に、金属又は合金に特定量の歪を導入する必要がある。加熱加工と一体的にこの歪を導入する場合は、インライン直線操作、又は熱間加工材の急冷による熱歪みの導入、又は残留歪みが残るような低温での押出しでおこなうことができる。より低い温度での押出しその他の熱間加工は押出し材中により高い残留歪みを生じさせる。なぜならば温度が低くなれば、それだけ押出し圧力が大きくなり、押出し時の使用エネルギーも大きくなるからである。別工程として、歪みを冷間加工によつて導入することもできる。冷間加工は圧伸、スウェーjing、圧延、圧縮、アツプセテング等によりおこなわれる。歪量は変形加工が完了したのちに粒体中に残存するすべての歪みを表わすものである。実際の歪量は特定の金属、合金により、又熱間加工の種類、条件により変わる。たとえば押出しアルミニウム合金の場合、歪量は少なくとも12%冷間加工合金に相当するものとすべきである。一般に、歪量は固相線温度以上に加熱したのち、半固体半液体混合物がより低融点のマトリックス組成物中に均一な離散固相球状粒体を含むものとなるか否かを実験的に判断して決定することができよう。押出しにより方向性列理構造がつくられ、さらに別途冷間加工された合金は特に従来法で見られないような均一性、粒状微細構造が極めてすぐれたものとなることを見出された。

熱間加工その他の所定の冷間加工の終了後、合金は固相線以上、液相線以下の温度に再加熱される。この場合の温度は容積分率0.05~0.8、好ましくは0.10~0.8、より好ましくは0.15~0.5の液体を形成するべく選ばれる。この再加熱された合金はついで固化され、さらに再加熱され半固体半液体の状態下で成形するようにする。なお、この成形工程は最初の再加熱により半固体半液体として、これと一体的におこなつてもよい。この第2の再加熱は第1回(最初)の再加熱よりより高い固相分率となるようにしておこなつてもよいが、固相分率が0.20を超えない程度とすることが好ましい。

本発明の好ましい実施態様において、合金は半固体状に加熱されプレス鍛造操作により同時に成形される。このような方法において、合金は必要とする半固体半液体温度まで加熱され、ダイスキヤビティ内に配置され、圧力下で成形される。この成形および固化処理時間は極めて短く、圧力は比較的低い。このプレス鍛造法は米国特許出願No. 290217(1981年8月5日出願)の明細書中に詳述されている。その他の半固体成形法はキャスティング、押出し等によつておこなわれる。第1図は本発明の方法を時間/温度の関係で示すもので、これから明らかな如く、金属を溶融し、ついで固化して樹木状又は非樹木状のキャストピレットを形成する。このピレットはたとえばアルミニウムキャストピレットの場合、約30分、再結晶温度以上に予熱され、押出され、ついで急冷され方向性列理構造の固体金属組成物がつくられる。この押出し金属組成物はついで冷間加工(室温)され適正な歪量が導入される。これをついで固相線温度以上で、たとえばアルミニウム合金の場合、約100秒再加熱され、半固体状態にされ、ついで急冷される。

本発明において出発物質は従来のピレットに注型されるタイプの樹木状金属又は合金、あるいは米国特許No. 3948650に開示されているように凍結の間、激しく攪拌してつくられるピレットの如き非樹木状金属又は合金であつてもよい。この攪拌はいわゆるスラリーキャスト構造、すなわち、より低い融点のマトリックス中に退化樹木状離散粒子を形成する。激しい攪拌下でつくられるピレットは米国特許出願No. 15250(1979年2月26日出願)

で開示されているような連続的 direct 冷却キャスティング法でつくることができる。この方法では溶融金属は回転磁界中において、激しく攪拌されながら冷却される。この方法は連続的であり、離散退化した樹木状構造の連続ピレットをつくることができる。ここでピレットとは激しく攪拌されたものと、そうでないものとを区別するため固化時に剪断的環境下で冷却注型されたものを云う。

上記米国特許No. 3948650に上る非樹木状組成物の微細構造および本発明の方法でつくられた同様の微細構造は、より低融点のマトリックス組成物内に離散球状粒子を含むものからなるもの、又は溶質富化マトリックスによつて包囲された離散第1次相粒子と呼ぶこともできよう。

以下、本発明の実施例について記載するが特に指示しない限り、すべての部、%は重量に基づくものである。なお、固体の分率は容積に基づくものである。

実施例 1

アルミニウムキャスティング合金(アルミニウムアソシエーションアロイ357)を剪断を施すことなく直接6インチ径に冷却注型(チルキャスト)した。第2図はこの直接チルキャストバーの断面の顕微鏡写真であり、樹木状構造が現われている。なお、この合金は以下の組成からなるものであつた。

Si.....7.0 ; Cu.....0.010 ;
Mn.....0.004 ; Mg.....0.30 ;
Zn.....0.02 ; Ti.....0.10 ;
Al.....残り。

このキャストバーの一部を380°Cに1/2時間内に予熱し、0.875インチ径のロッドに50/1の比で押出しをおこなつた。この押出し圧は67000psiであつた。このロッドは25フィート/分の速度、460°Cで取り出され、ついでこれを強制空冷した。この押出されたバーを直線状に伸ばして、約1%永久歪を、この押出し法の一体的工程の一つとしてバーに導入した。第3図は押出し延伸バーの長手方向断面の顕微鏡写真である。これによれば方向性列理構造が明らかであろう。

この押出しサンプルをついで3000Hz、6.75KW(2インチIDコイル×長さ6インチ中)で100±5秒、誘導再加熱をおこない0.7~0.9容積分率固相体とし、ついで直ちに24°Cに急冷した。これら

の急冷サンプルを粒径、形について冶金学的に検査した。第4図はこの再加熱／急冷サンプルの断面の顕微鏡写真である。この第4図によれば第2図の出発ピレットのものと較べて微細構造の顕著な微細化が明らかであろう。さらに、押出された部分の著るしく加工された微細構造が液体容積分率0.1以上に加熱することによりスラリー状微細構造に変換し得ることを示している。

実施例 2

アルミニウムキヤスティング合金を実施例1と同様にして成型し、380°Cに1/2時間内で予熱し、直径1.250インチロッドに押出した。この押出し圧は14000psiであつた。このロッドの押出しは14フィート／分、500°Cでおこない、強制空冷をおこなつた。この押出しバーに、ついで永久歪1%を与える延伸をおこなつた。このロッドの一部は36%延伸し、1インチ径とした。この押出し、延伸ロッドをそのままの状態を実施例1同様に誘導再加熱し、プレス鍛造した。なお、この場合の鍛造は肉厚0.050インチのコップ状とした。第5図は最終製品の断面の顕微鏡写真であり、これは均一な微細粒状スラリータイプの微細構造を示している。

実施例 3

アルミニウム鍛錬用合金（アルミニウムアソシエーション アロイ 2024）を直接冷却成型し、均質化し（熱間加工の間の亀裂防止および押出し圧減少のため）、ついで1インチ径のバーに押出した。

この合金の組成は下記の通りである。

Cu.....4.4 ; Mn.....0.6 ;

Mg.....1.5 ; Al.....残り

この押出しバーのサンプルの一部を実施例1と同様にして再加熱し、他の一部のサンプルを29%、圧延し、ついで再加熱した。第6図は最終の再加熱したもの（しかし、冷間加工しないもの）のサンプルの顕微鏡写真図である。第7図は冷間加工したサンプルの顕微鏡写真図である。これら図から冷間加工のサンプルは冷間加工しないサンプルよりもより微細なマイクロ構造となることが明らかであろう。

実施例 4

アルミニウム鍛錬合金として以下の組成のものを用いた以外は実施例3と同様の操作をおこなつ

た。

Si.....0.6 ; Cu.....0.28 ;

Mg.....1.0 ; Cr.....0.2 ;

Al.....残り（アロイ、6061）

5 この結果の押出し、再加熱したサンプルと、押出し、圧延29%、再加熱したサンプルの顕微鏡写真をとつた。その結果、実施例3および第6、7図に示すと同様のマイクロ構造の差が認められた。

実施例 5

10 アルミニウム鍛錬合金として以下の組成のものを用いた以外は実施例3と同様の操作をおこなつた。

Si.....0.6 ; Cu.....0.28 ;

Mg.....1.0 ; Cr.....0.09 ;

15 Zn.....2.0 ; Pb.....0.6 ;

Bi.....0.6 ; Al.....残り

（アロイ、6262）

その結果、実施例3および4と同様の結果が得られた。

20 実施例 6

アルミニウム鍛錬合金として下記の組成のものを用いた以外は実施例5と同様の操作を繰り返した。

Cu.....1.6 ; Mg.....2.5 ;

25 Cr.....0.23 ; Zn.....5.6 ;

Al.....残り（アロイ、7075）

その結果、実施例3～5の場合と同様の結果が得られた。

実施例 7

30 下記組成のアルミニウム合金（アルミニウムアソシエーション アロイ 357）を剪断環境下で6インチ径バーに直接冷却成型した。

Si.....7.0 ; Cu.....0.010 ;

Mn.....0.004 ; Mg.....0.30 ;

35 Zn.....0.02 ; Ti.....0.10 ;

Al.....残り

40 この22インチの長さのサンプルを1/2時間以内で520°Cに加熱し、ついで直径、0.875インチのロッドに押出した。この押出し圧は10.000psiであつた。押出し速度は24フィート／分、温度は520°Cであり、これをついで送風冷却した。このものの1インチの部分に2枚のプレートを用い、室温で軸方向にプレスし、長さを5、10および16%のものに減少させた。ついでこれらの押出され

たまのサンプルおよびプレスされたサンプルについて2インチIDコイル×長さ6インチの加熱装置内で3000Hz、6.75KWで100±5秒間再加熱し、固相容積分率0.7~0.9とし、ついで直ち24℃に水冷した。これらの急冷サンプルを粒径、形状について金属学的に検査した。

次に押出したピレットの1インチのもの35gを軸方向に25%圧し、ついで前記米国特許出願No. 290217と同様にして、半固体半液体状態でねじ穴用プラグに鍛造した。再加熱時間は50秒、固相容積分率は0.85、滞留時間は0.5秒、圧力は15000psiであった。

この方法における各段階での顕微鏡写真をとった。6インチ径の出発ピレットは約100ミクロン径の粒子のものであった。押出されたピレットは粒子が極めて長くなった方向性列理微細構造を示していた。再加熱ピレットの中央部(押出されたままのもの、5、10および16%に圧延されたもの)の顕微鏡写真から粒径、形状は歪みが増大するに従って、特に歪みが10%を超えたとき、より向上することが認められた。圧延25%を施し、ねじ穴用プラグに鍛造されたものの顕微鏡写真は出発ピレット材と比較して微細構造がより細くなり、形状の均一化も著るしく、最終製品中の粒子の分散もよくなることを示していた。さらに残留歪みが押出し製品の再加熱列理構造に対して大きく影きようすることも確認された。

実施例 8

実施例7のアルミニウムキヤスティング合金を実施例7と同様にして6インチ径のピレットに直接冷却注型した。この22インチの部分で1/2時間で330℃に予熱し(実施例1より可成り低い)、ついで1.125インチ径ロッドに押出した。このロッドの押出し圧は46000psi(実施例1より可成り大きい)であった。このロッドの押出し速度は23フィート/分であり、その温度は490℃であった。ついでこれを送風冷却したのち、実施例7と同様にして固相分率0.7~0.9となるように再加熱し、ついで水冷した。ついで、これは金属学的に粒径、形について検査した結果、実施例7の再加熱、

%圧延、プレス鍛造されたサンプルと同様であることが認められた。この押出しにおいて、低い再加熱温度(330℃)および送風冷却の組合により押出し物中に適当な残留歪みが形成されることが見出された。

実施例 3

銅鍛練用合金、C544(4%Zn、4%Sn、4%Pb、残り銅)を方向性列理構造が得られるように押出し、ついで35%冷間圧延して1インチ径のロッドとした。この押出しバーのサンプルを実施例1と同様にして再加熱し(ただし、加熱時間を200秒とした)、半固体半液体構造物を得、ついで水ポンプ用カムにプレス鍛造した。第8図はこの最終製品の断面図のマイクロ写真である。

実施例 10

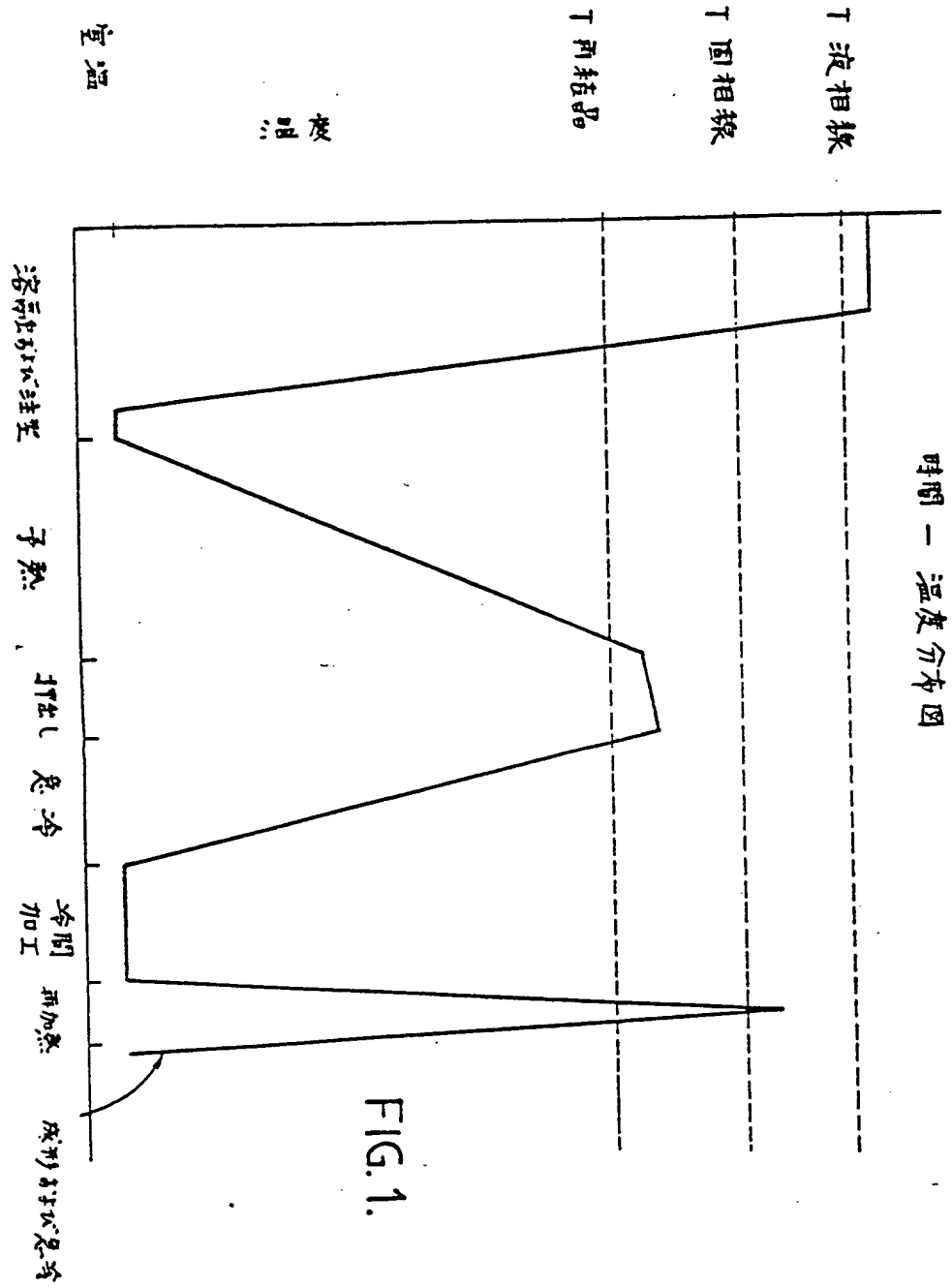
銅鍛練用合金C360(3%Mn、35.5%Zn、残り銅)を押出したのち、冷間圧延(18%)して1インチ径のロッドとした。この冷間加工押出し物のサンプルを実施例1と同様にして再加熱した。この最終製品の断面図のマイクロ構造は第8図のものと酷似していた。

なお、上記実施例ではアルミニウムおよび銅合金について述べたが、他の金属、合金も、それがより低い融点のマトリックス相中に固体粒子を含有する二相システムを形成し得るものであれば、同様にして本発明を適用し得る。たとえば0.04%の酸素、残り銅からなる銅鍛練用合金C110についても上記実施例と同様にして本発明を適用し得ることが認められた。その他、Fe、Ni、Co、Pb、Zn、Mgを含む合金についても適用し得ることが認められた。そのほか、いわゆるキヤスティング合金、たとえばアルミニウム合金356、357又は鍛練用合金、たとえばアルミニウム合金6061、2024、7075、銅合金C544、C360についても本発明を適用し得る。

図面の簡単な説明

第1図は本発明の方法を時間/温度分布との関連で示す線図、第2図ないし第8図は本発明で得られる合金のマイクロ構造の各段階における状態を示す顕微鏡写真図(拡大率100倍)である。

(7)



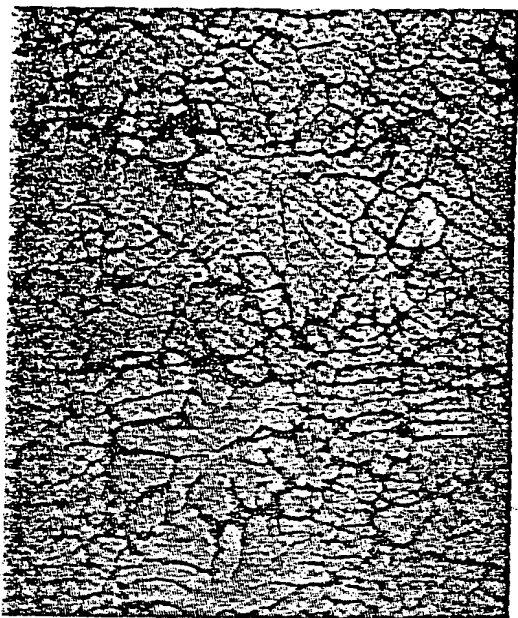


FIG. 2

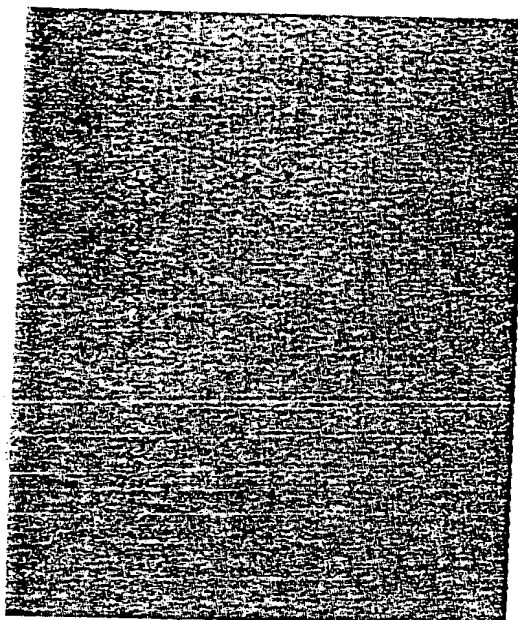


FIG. 3

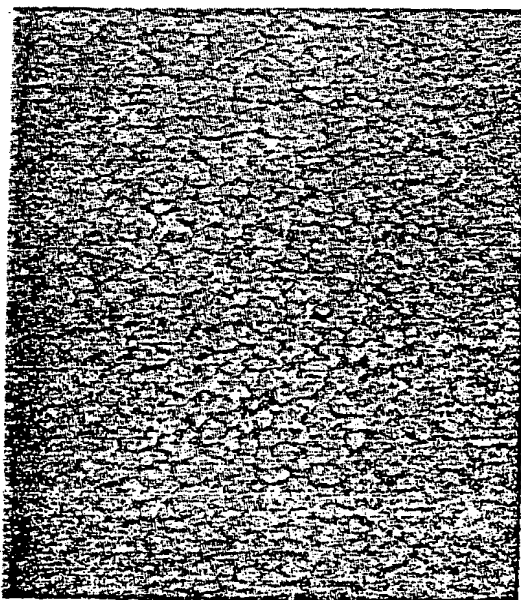


FIG. 4

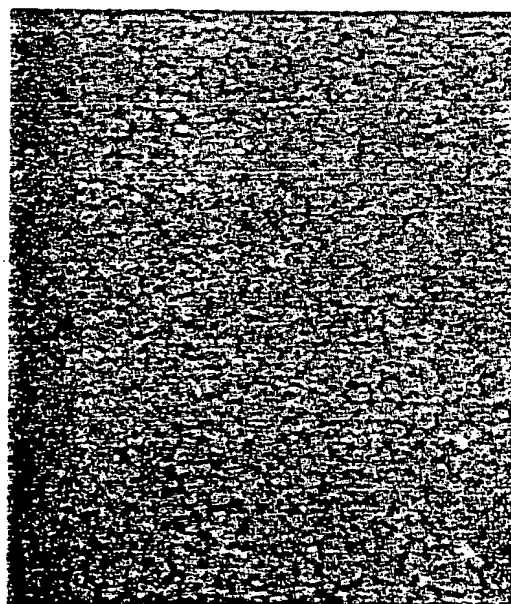


FIG. 5

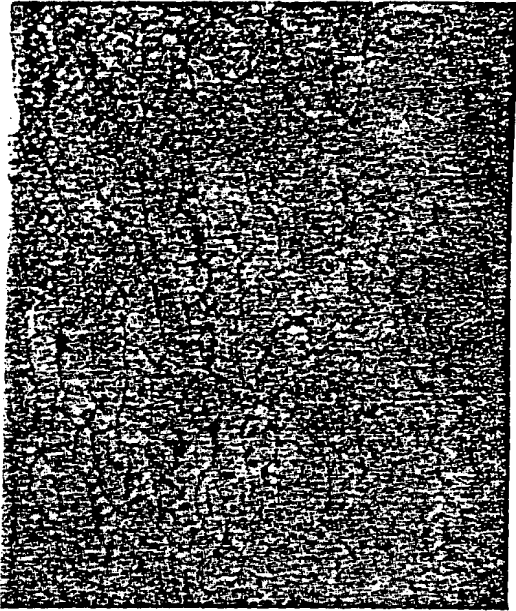


FIG. 6

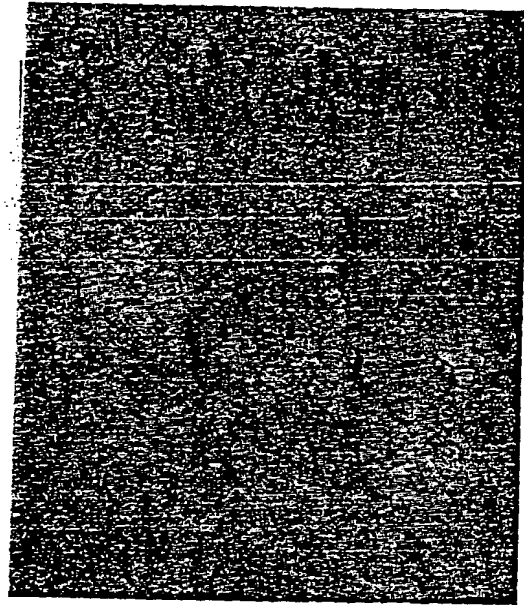


FIG. 7

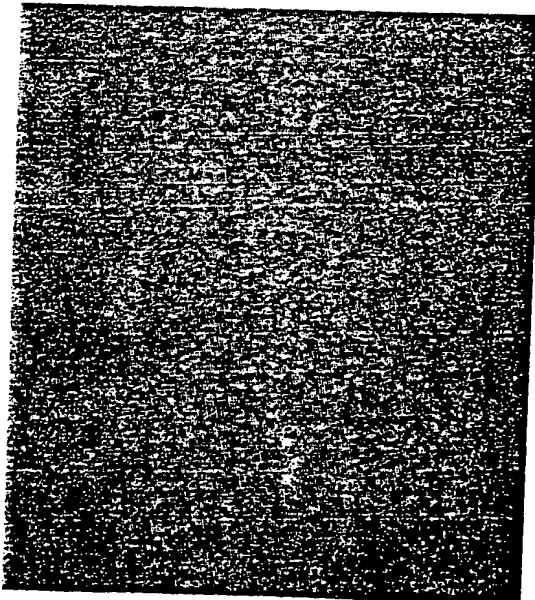


FIG. 8

